

УДК 544.6.018.462.4

ВЛИЯНИЕ B_2O_3 НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОКЕРАМИКИ $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$

М. Ю. Галиева¹, С. В. Першина², С. Г. Власова³

^{1,3} Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

^{1,2} Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

¹ dzuba.mari@yandex.ru

Аннотация. В работе исследованы твердые электролиты серии $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3-xB_2O_3$ ($x = 0...0,20$ мас. %), полученные методом направленной кристаллизации стекла. Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа все полученные образцы были однофазными со структурой NASICON с пространственной группой $R-3c$. Установлено, что наибольшей литий-ионной проводимостью обладает состав $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3-0,05B_2O_3$, которая составляет $5,06 \cdot 10^{-4}$ См/см при 25 °С.

Ключевые слова: возобновляемая энергетика, полностью твердофазные источники тока, твердый электролит, структура NASICON, стекло-керамика

Благодарности. Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН; при финансовой поддержке РФФИ и Свердловской области (проект № 20-43-660015).

IMPACT OF B_2O_3 ADDITION ON THE PHASE COMPOSITION AND ELECTRICAL PROPERTIES OF $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ GLASS-CERAMICS

M. Yu. Galieva¹, S. V. Pershina², S. G. Vlasova³

^{1,3} Ural Federal University named after the First
President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

^{1,2} Institute of High-Temperature Electrochemistry of the UB of the RAS,
Ekaterinburg, Russia

¹ dzuba.mari@yandex.ru

Abstract. In this work, the solid electrolytes of series $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3-x\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 0 \dots 0,20$ wt. %), which obtained by glass crystallization, were investigated. According to XRD data, all the samples were single-phase with the NASICON structure (R-3c space group). It was found that the $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3-0,05\text{B}_2\text{O}_3$ composition has the highest lithium-ion conductivity, which is $5,06 \cdot 10^{-4}$ S/cm at 25 °C.

Keywords: renewable energy, all-solid-state battery, solid electrolyte, NASICON structure, glass-ceramics

Acknowledgments. This research partially was performed using the equipment of the Shared Access Centre “Composition of compounds” of the Institute of High-Temperature Electrochemistry of the UB of the RAS; was supported by RFBR and Sverdlovsk Oblast (No. 20–43–660015).

Литий-ионные аккумуляторы являются основными источниками энергии для портативной электроники и электромобилей. Решить проблему безопасности, которая возникает при использовании жидких электролитов, можно путем их замены на твердый электролит [1]. Однако использование негорючих твердых электролитов в полностью твердофазных источниках тока лимитирует более низкая литий-ионная проводимость по сравнению с жидкими электролитами и высокое поляризационное сопротивление на границе с электродными материалами [1]. Известно, что твердые электролиты со структурой NASICON на основе $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ имеют высокую электропроводность при частичном замещении ионов Ge^{4+} на трехвалентные ионы, в частности Al^{3+} , La^{3+} , Ga^{3+} и Y^{3+} [2–4]. Так, проводимость электролита состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (сокращенно LAGP) составляет $10^{-4} \dots 10^{-5}$ См/см при 25 °C в зависимости от способа синтеза [1–4]. Наибольшая проводимость достигается путем получения электролита стеклокерамическим способом [3; 4]. Дальнейшее увеличение проводимости стеклокерамики LAGP возможно путем введения низкоплавких добавок [5]. В настоящей работе изучено влияние B_2O_3 на фазовый состав и электропроводность стеклокерамики LAGP.

Твердые электролиты состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3-x\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ мас. %) были получены методом направленной кристаллизации стекла. Стекло было получено методом закаливания расплава. Исходными реактивами служили Li_2CO_3 (х. ч.), Al_2O_3 (х. ч.), GeO_2 (х. ч.), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ч. д. а.) и H_3BO_3 (ч. д. а.). Их в заданных стехиометрических количествах смешивали и медленно нагревали до 500 °C, а затем плавил при 1450 °C в течение 1 ч в платиновом тигле. Расплав закаливали между двумя стальными пластинами на воздухе. Затем об-

разцы в виде плоскопараллельных пластинок отжигали при 500 °С для снятия микронапряжений. Все полученные образцы стекол кристаллизовали в муфельной печи при одинаковых условиях: 820 °С в течение 2 ч со скоростью 3 °С/мин. Фазовый состав образцов определен с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония) в интервале углов 2θ от 10 до 60° при комнатной температуре. На рис. 1 показаны рентгенограммы стеклокерамики $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3-x\text{B}_2\text{O}_3$. Согласно результатам РФА все исследуемые составы являются однофазными с гексагональной структурой с пространственной группой $R-3c$ ($\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$, JCPDS 80–1924).

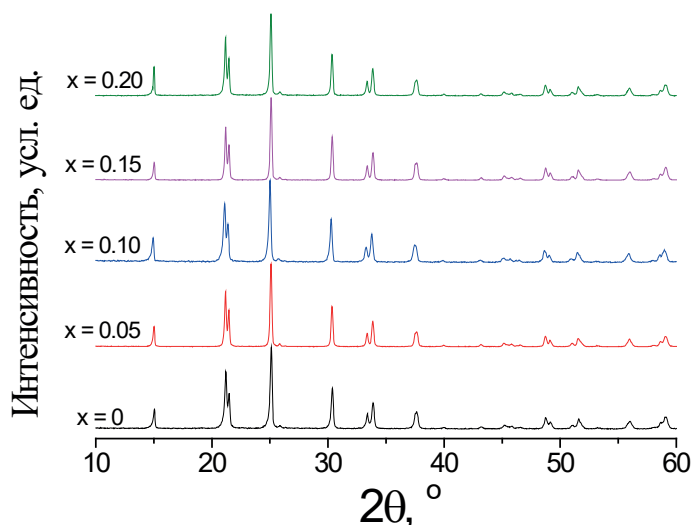


Рис. 1. Рентгенограммы стеклокерамики $\text{LAGP}-x\text{B}_2\text{O}_3$

Литий-ионная проводимость образцов изучена с помощью электрохимического импеданса в диапазоне частот от 25 Гц до 1 МГц в температурном диапазоне 25...125 °С на потенциостате Р-5Х (Ellins, Россия). По обработке спектров импеданса при температурах, выше комнатной, невозможно корректно определить сопротивление объема зерен, поэтому было найдено общее сопротивление образцов и с учетом их геометрии удельная общая проводимость. В исследуемом температурном диапазоне зависимость проводимости от обратной температуры подчиняется уравнению Аррениуса. Обнаружено, что введение 0,05 мас. % B_2O_3 приводит к незначительному увеличению электро-

проводности LAGP в области комнатных температур от $5,03 \cdot 10^{-4}$ до $5,06 \cdot 10^{-4}$ См/см, а дальнейшее допирование снижает проводимость. При этом энергия активации проводимости закономерно снижается с ростом содержания добавки от 34,9 ($x = 0$) до 33,5 кДж/моль ($x = 0,20$), что должно оказывать благоприятное влияние на проводимость во всем исследуемом концентрационном диапазоне. Снижение проводимости стеклокерамики при $x > 0,05$ может быть связано со структурными изменениями, которые необходимо дополнительно исследовать.

Список источников

1. Recent advancements in Li-ion conductors for all-solid-state li-ion batteries // ACS Energy Lett. 2017. Vol. 2 (12). P. 2734–2751.
2. Li S.-C., Cai J.-Y., Lin Z.-X. Phase relationships and electrical conductivity of $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Cr}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ systems // Solid State Ionics. 1988. Vol. 28–30, Part 2. P. 1265–1270.
3. Fu J. Effects of M^{3+} Ions on the Conductivity of Glasses and Glass-Ceramics in the System $\text{Li}_2\text{O}-\text{M}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Y}, \text{Dy}, \text{Gd}$, and La) // J. Am. Ceram. Soc. 2004. Vol. 83. P. 1004–1006.
4. Glass-ceramics in $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ system: the effect of Al_2O_3 addition on microstructure, structure and electrical properties / S. V. Pershina [et al.] // J. Alloys and Compounds. 2020. Vol. 835. P. 155281.
5. Influence of B_2O_3 addition on the ionic conductivity of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ glass ceramics / H. S. Jadhav [et al.] // J. Power Sources. 2013. Vol. 241. P. 502–508.